

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142381

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.CI.

H01L 21/027  
G03F 7/40

(21)Application number : 2001-339310

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 05.11.2001

(72)Inventor : NIIHORI HIROSHI  
SUGATA YOSHIKI  
KANEKO FUMITAKE  
TACHIKAWA TOSHIKAZU

## (54) METHOD OF FORMING FINE PATTERN

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of forming a fine pattern, which enables a manufacturer to obtain a fine pattern superior in controllability of pattern dimensions and equipped with a proper profile and properties requested in a semiconductor device and besides being superior, even when a substrate having a photoresist pattern about 1.0 µm or over in thickness is used, in the fining of the pattern where the substrate having the photoresist is covered with a molding agent prior to pattern formation.

**SOLUTION:** In this fine pattern formation method, the process of covering the substrate having the photoresist with a cover molding agent, the process of shrinking the cover molding agent in question by heat treatment and narrowing the intervals between the photoresist patterns by its shrinkage action, and the process of removing the cover molding agent are performed several times.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3476080

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \*NOTICES\*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The formation approach of a detailed pattern which is made to contract this covering formation agent by the process and heat treatment which cover a covering formation agent on the substrate which has a photoresist pattern, and is characterized by covering multiple times and performing the process to which it carries out narrow [ of the spacing between photoresist patterns ] according to the contraction operation, and the process which removes the above-mentioned covering formation agent.

[Claim 2] The formation approach of a detailed pattern according to claim 1 that a covering formation agent contains a water-soluble polymer.

[Claim 3] The formation approach of a detailed pattern according to claim 2 that a water-soluble polymer is at least one sort chosen from an alkylene glycol system polymer, a cellulose system derivative, a vinyl system polymer, an acrylic polymer, a urea system polymer, an epoxy system polymer, a melamine system polymer, and a nylon system polymer.

[Claim 4] The formation approach of a detailed pattern according to claim 3 that a water-soluble polymer is at least one sort chosen from an alkylene glycol system polymer, a cellulose system derivative, a vinyl system polymer, and an acrylic polymer.

[Claim 5] The formation approach of a detailed pattern given in any 1 term of claims 1-4 whose covering formation agent is the water solution of concentration 3 – 50 mass %.

[Claim 6] The formation approach of a detailed pattern given in any 1 term of claims 2-5 which contains a water-soluble amine further in a covering formation agent.

[Claim 7] The formation approach of a detailed pattern according to claim 6 that electric dissociation exponent [ in /, in a water-soluble amine / 25 degrees C ] is the amine of 7.5-13.

[Claim 8] The formation approach of a detailed pattern according to claim 6 or 7 which does 0.1-30 mass % content of a water-soluble amine into a covering formation agent (solid content).

[Claim 9] The formation approach of a detailed pattern given in any 1 term of claims 1-8 which heat-treats at temperature lower than the softening temperature of the photoresist pattern on a substrate.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of the detailed pattern in a photolithography technical field. It is related with the formation approach of the detailed pattern which can respond to integration of a semiconductor device in recent years and micrifying in more detail.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of electronic parts, such as a semiconductor device and a liquid crystal device Face [ processing etching etc. to a substrate, and ] and a coat (photoresist layer) is prepared on a substrate using the so-called admiration radiation photoresist which induces an activity radiation. Subsequently, with an activity radiation, irradiate this alternatively, expose it, and a development is performed. Carry out dissolution removal of the photoresist layer alternatively, and an image pattern (photoresist pattern) is formed on a substrate. A photolithography techniques which form various patterns, such as patterns for contact, such as a hole pattern and a trench pattern, in a substrate by making this into a protective layer (mask pattern) are used.

[0003] The inclination of integration of a semiconductor device and micrifying increases and detailed-ization progresses also about formation of these patterns in recent years. The activity beam of light which micro-machining with a current pattern width of face of 0.20 micrometers or less is demanded, and is used for mask pattern formation KrF, ArF, and F2 excimer-laser light and the exposure light of short wavelength, such as an electron ray, are used, and although it has the physical properties corresponding to such exposure light also about the photoresist ingredient as a mask pattern formation ingredient, research and development are performed.

[0004] In addition to [ from the field of such a photoresist ingredient ] detailed-ized countermeasures, research and development of the technique exceeding the limitation of the resolution which a photoresist ingredient has are overly performed also from the field of the pattern formation approach.

[0005] For example, after applying the resist for mixing generation mixed with this resist for pattern formation after extracting in JP,5-166717,A to the resist for pattern formation applied on the substrate and forming a pattern all over a substrate, a mixing layer is formed in the resist side attachment wall for pattern formation - a front face, the non-mixing part of said resist for mixing generation is removed, planning detailed-ization for the above-mentioned mixing layer dimension was kept, and the pattern-formation approach is indicated. Moreover, on the substrate which formed the resist pattern containing an acid generator in JP,5-241348,A Negatives are developed after heat-treating, making said resin diffuse an acid from a resist, after putting the resin which insolubilizes under existence of an acid, and forming the resist of fixed thickness resin and near a resist pattern interface. removing the resin part to which diffusion of an acid is not carried out -- the above -- the pattern formation approach which attained detailed-ization for a fixed thickness dimension is indicated.

[0006] However, control of the thickness of the layer formed in a resist pattern side attachment wall is difficult for these approaches, they are large in degree C and about about tennm /, and have the problem that it is very difficult to maintain the inside of a wafer side at homogeneity, and it cannot control generating of the variation in a pattern dimension, in the heating apparatus used by manufacture of the present semiconductor device. [ of the heat dependency within a wafer side ]

[0007] How to make fluidize a resist pattern by heat treatment etc., and make a pattern dimension detailed on the other hand, is also learned. For example, in JP,1-307228,A, after forming a resist pattern on a substrate, the approach of forming a detailed pattern is indicated by performing heat treatment and making the cross-section configuration of a resist pattern deform. Moreover, in JP,4-364021,A, after forming a resist pattern, it heats before and after the softening temperature, and the approach of changing the pattern dimension according to fluidization of a resist, and forming a detailed pattern is indicated.

[0008] The heat dependency within a wafer side of these approaches is about several nm/degree C, and although there are few troubles in this point, since control of deformation and a flow of the resist by heat treatment is difficult, there is a problem that it is difficult to prepare a uniform resist pattern in a wafer side.

[0009] After forming the resin as a stopper for said resist pattern flowing and preventing \*\*\*\* on a substrate, after forming a resist pattern on a substrate by JP,7-45510,A as an approach into which the above-mentioned approach was developed further, heat-treating subsequently, making a resist fluidize and changing a pattern dimension, the approach of removing resin and forming a detailed pattern is indicated. And as the above-mentioned resin, although polyvinyl alcohol is specifically used, since the solubility of polyvinyl alcohol over water is inadequate, removing completely by rinsing is difficult for it, and formation of the pattern of a good profile is difficult for it, and it cannot say it as what it may not necessarily be satisfied also with the field of stability with the passage of time of.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the formation approach of a detailed pattern of this invention having been made in view of the above-mentioned situation, covering a covering formation agent on the substrate which has a photoresist pattern, and performing pattern formation, while excelling in the controllability of a pattern dimension, it aims at offering the formation approach of a detailed pattern that the detailed pattern equipped with the demand characteristics in a good profile and a good semiconductor device can be obtained.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The formation approach of a detailed pattern that this invention shrinks this covering formation agent by the process and heat treatment which covers a covering formation agent on the substrate which has a photoresist pattern, and carries out carrying out the process to which it carries out narrow [ of the spacing between photoresist patterns ] according to the contraction operation, and the process which removes the above-mentioned covering formation agent by covering multiple times as the description in order to solve the above-mentioned technical problem provides.

[0012] In the above, it is desirable to use what contains a water-soluble polymer as a covering formation agent.

[0013] Moreover, in the above, it is desirable to heat-treat at temperature lower than the softening temperature of the photoresist pattern on a substrate.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail.

[0015] The detailed pattern formation approach concerning this invention carries out covering multiple times and performing the process to which this covering formation agent is shrunk by the process and heat treatment which cover a covering formation agent, and it carries out narrow [ of the spacing between photoresist patterns ] according to the contraction operation, and the process which removes the above-mentioned covering formation agent on the substrate which has a photoresist pattern, as the description.

[0016] Especially production of a substrate that has a photoresist pattern is not limited, and can be performed with the conventional method used in manufacture of a semiconductor device, a liquid crystal display component, the magnetic head, or a micro lens. For example, after applying and drying constituents for photoresists, such as a chemistry magnification mold, with a spinner etc. and forming a photoresist layer on substrates, such as a silicon wafer, with a contraction projection aligner etc. [ whether activity beams of light, such as ultraviolet rays, deep-UV, and excimer laser light, are irradiated through a desired mask pattern, and ] Or by heating and subsequently carrying out the development of this using alkaline water solutions, such as a developer, for example, a 1 – 10 mass % tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution etc., etc., after drawing with an electron ray A photoresist pattern can be formed on a substrate.

[0017] In addition, especially as a constituent for photoresists used as the ingredient of a photoresist pattern, it is not limited and the photoresist constituent for excimer lasers of i, the photoresist constituent for g lines, KrF and ArF, and F2 grade and the photoresist constituent generally used [ constituent / for EB (electron ray) / photoresist ] widely can be used further.

[0018] a. Covering formation agent application process [0019] Subsequently, a covering formation agent is applied and covered on the substrate which has such a photoresist pattern. In addition, for 30 – 90 seconds may be given, and after applying a covering formation agent, you may prebake to a substrate at the temperature of 80–100 degrees C.

[0020] The covering approach can be performed according to the approach usually performed in the conventional heat flow process. That is, the water solution of the above-mentioned covering formation agent for the formation of pattern detailed is applied on a substrate, for example with a spinner etc.

[0021] The covering formation agent used for this invention is for covering the pattern represented by the hole pattern demarcated between the photoresist patterns prepared on the substrate, the trench pattern, etc., and if it is narrow in the size of the pattern demarcated between the above-mentioned photoresists according to the heat shrink operation, and width of face, it is used for forming a minute pattern in total.

[0022] As such a covering formation agent, the thing containing a water-soluble polymer is used preferably.

[0023] That the water-soluble above-mentioned polymer should just be a polymer which may dissolve in water at a room temperature, although not restricted especially, an acrylic polymer, a vinyl system polymer, a cellulose system derivative, an alkylene glycol system polymer, a urea system polymer, a melamine system polymer, an

·epoxy system polymer, an amide system polymer, etc. are used preferably.

[0024] As an acrylic polymer, the polymer or copolymer which makes a constituent monomers, such as acrylic-acid, methyl-acrylate, methacrylic-acid, methyl-methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl methacrylamide, N,N-dimethylaminopropyl acrylamide, N-methylacrylamide, diacetone acrylamide, N, and N-dimethylaminoethyl methacrylate, N, and N-diethylamino ethyl methacrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate and acryloyl morpholine, is mentioned, for example.

[0025] As a vinyl system polymer, the polymer or copolymer which makes a constituent monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, vinyl imidazolidinone, and vinyl acetate, is mentioned, for example.

[0026] As a cellulose system derivative, hydroxypropylmethylcellulose phthalate, hydroxypropyl-methylcellulose acetate phthalate, hydroxypropyl-methylcellulose hexahydro phthalate, hydroxypropyl-methylcellulose acetate succinate, the hydroxypropyl methylcellulose, hydroxypropylcellulose, a hydroxyethyl cel roll, SERURORU acetate hexahydro phthalate, a carboxymethyl cellulose, ethyl cellulose, methyl cellulose, etc. are mentioned, for example.

[0027] As an alkylene glycol system polymer, an addition polymer or addition copolymers, such as ethylene glycol and a propylene GUGURI call, etc. are mentioned, for example.

[0028] As a urea system polymer, what makes a constituent a methylol-ized urea, a dimethylol-ized urea, an ethylene urea, etc. is mentioned, for example.

[0029] As a melamine system polymer, what makes a constituent a methoxymethyl-ized melamine, a methoxymethyl-ized iso butoxy methylation melamine, a methoxy ethylation melamine, etc. is mentioned, for example.

[0030] Furthermore, a thing water-soluble in the inside of an epoxy system polymer, a nylon system polymer, etc. can also be used.

[0031] It is desirable to consider as the configuration which contains at least one sort chosen from an alkylene glycol system polymer, a cellulose system polymer, a vinyl system polymer, and an acrylic polymer especially, and the point that pH adjustment is easy especially to an acrylic polymer is the most desirable. Furthermore, it is desirable to consider as a copolymer with water-soluble polymers other than an acrylic polymer from the point that contraction effectiveness of photoresist pattern spacing can be made high, maintaining the configuration of a photoresist pattern, at the time of heat-treatment. A water-soluble polymer can use one sort or two sorts or more.

[0032] If especially stability with the passage of time is thought as important although especially the compounding ratio of a constituent is not limited when a water-soluble polymer is used as a copolymer, it will be desirable to make [ more ] the compounding ratio of an acrylic polymer than other other configuration polymers. In addition, the improvement in stability with the passage of time can also be solved by adding acid compounds, such as p-toluenesulfonic acid and dodecylbenzenesulfonic acid, besides blending an acrylic polymer too much as mentioned above.

[0033] A water-soluble amine may be further blended with a covering formation agent. As a water-soluble amine, the amines of 7.5–13 are desirable from points, such as impurity generating prevention and pH adjustment, and electric dissociation exponent (acid dissociation constant) in a 25-degree C water solution is used. Specifically For example, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethylethanolamine, N,N-dibutylethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyl ethanolamine, N-butyl ethanolamine, N-methyldiethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, Alkanolamines, such as tri-isopropanolamine; Diethylenetriamine, Triethylenetetramine, propylenediamine, N, and N-diethyl ethylenediamine, 1,4-butanediamine, N-ethyl-ethylenediamine, 1,2-propanediamine, Polyalkylene polyamine, such as 1,3-propanediamine, 1, and 6-hexanediamine; 2-ethylhexylamine, A dioctyl amine, tributylamine, tripropylamine, a triaryl amine, Aromatic amine, such as fatty amine; benzylamines, such as a heptyl amine and cyclohexylamine, and a diphenylamine; annular amines, such as a piperazine, an N-methyl-piperazine, a methyl-piperazine, and hydroxyethyl piperazine, etc. are mentioned. Especially, the thing of 140 degrees C or more (760mmHg) of boiling points is desirable, for example, monoethanolamine, triethanolamine, etc. are used preferably.

[0034] As for a water-soluble amine, it is desirable to blend at a rate of 0.1 – 30 mass % extent to a covering formation agent (solid content), and it is 2 – 15 mass % extent especially. There is a possibility that it may pass and degradation of the liquid by the time may arise, and, on the other hand, there is a possibility of producing configuration aggravation of a photoresist pattern, by 30 mass % \*\* under at 0.1 mass %.

[0035] A surfactant can be further blended with a covering formation agent by request from points, such as spreading homogeneity and homogeneity within a field.

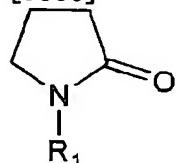
[0036] As a surfactant, when it adds to the water-soluble above-mentioned polymer, solubility is high, and suspension is not generated but what has the property of \*\* with the compatibility over a polymer component is used preferably. By using the surfactant which fulfills such a property, generating of a defect it is supposed that there are cellular (micro form) generating and relation at the time of applying especially a covering formation

agent can be prevented effectively.

[0037] From the above-mentioned point, as a surfactant used for this invention, one sort is preferably used as being chosen from N-alkyl pyrrolidone system surfactant, a quaternary-ammonium-salt system surfactant, and the phosphoric ester system surfactant of a polyoxyethylene as it is few.

[0038] As an N-alkyl pyrrolidone system surfactant, it is the following general formula (I).

[0039]



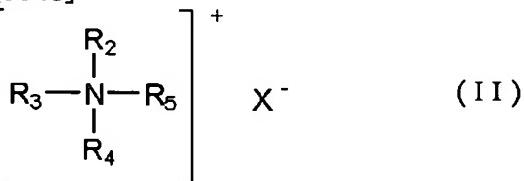
(I)

[0040] What is expressed with (R1 shows a six or more carbon atomic numbers alkyl group among a formula) is desirable.

[0041] As this N-alkyl pyrrolidone system surfactant, specifically To N-hexyl-2-pyrrolidone and N-, a PUCHIRU-2-pyrrolidone, an N-octyl-2-pyrrolidone, An N-nonyl-2-pyrrolidone, an N-DESHIRU-2-pyrrolidone, an N-DESHIRU-2-pyrrolidone, An N-undecyl-2-pyrrolidone, an N-dodecyl-2-pyrrolidone, An N-tridecyl-2-pyrrolidone, an N-tetradecyl-2-pyrrolidone, an N-pentadecyl-2-pyrrolidone, an N-hexadecyl-2-pyrrolidone, an N-heptadecyl-2-pyrrolidone, an N-octadecyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned. An N-octyl-2-pyrrolidone ("SURFADONE LP100"; ISP company make) is used preferably especially.

[0042] As the 4th class ammonium system surfactant, it is the following general formula (II).

[0043]

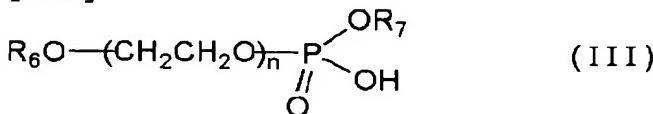


[0044] What is expressed with [R2, R3, R4, and R5 show an alkyl group or a hydroxyalkyl radical independently, respectively (however, at least one of them shows a six or more carbon atomic numbers alkyl group or a hydroxyalkyl radical), and;X- shows the hydroxide ion or halogen ion among a formula] is desirable.

[0045] as the 4th class ammonium system surface active agent of this -- concrete -- dodecyl trimethylammonium hydroxide, tridecyl trimethylammonium hydroxide, tetradecyl trimethylammonium hydroxide, pentadecyl trimethylammonium hydroxide, and hexadecyl trimethylammonium hydroxide -- it passes and PUTADE sill trimethylammonium hydroxide, octadecyl trimethylammonium hydroxide, etc. are mentioned. Especially, hexadecyl trimethylammonium hydroxide is used preferably.

[0046] As a phosphoric ester system surfactant of a polyoxyethylene, it is the following general formula (III).

[0047]



[0048] What is shown by (R6 shows the alkyl group or alkyl allyl group of the carbon atomic numbers 1-10.;R7 show a hydrogen atom or (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) R6 (as R6 was defined above here), and;n shows the integer of 1-20 among a formula) is desirable.

[0049] As a phosphoric ester system surfactant of this polyoxyethylene, what is specifically marketed as "ply surfboard A212E", "ply surfboard A210G" (all are the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make above), etc. can be used suitably.

[0050] When blending a surfactant, it is desirable to blend at a rate of 0.1 - 10 mass % extent to a covering formation agent (solid content), and it is 0.2 - 2 mass % extent especially. By above-mentioned being within the limits and blending, the problem of generating of the defect considered that causal relation is deep by the air bubbles generated at the time of spreading called the variation of contraction of the pattern accompanying the fall of the homogeneity within a field resulting from aggravation of spreading nature or micro form can be prevented effectively.

[0051] As for the covering formation agent used for this invention, it is desirable to use as a water solution of 3 - 50 mass % concentration, and it is desirable especially to use as a water solution of 5 - 20 mass % concentration. There is a possibility that it may become poor covering concentration to a substrate under at 3 mass %, on the other hand, the improvement in effectiveness which balances having raised concentration in 50 mass % \*\* is not accepted, and it is not desirable from the point of handling nature.

[0052] In addition, although this covering formation agent is usually used as a water solution using water as a solvent as described above, the mixed solvent of water and alcoholic solvent can also be used for it. As alcoholic solvent, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol, glycerol, ethylene glycol, propylene glycol, 1, 2-butylene-glycol, 1, 3-butylene-glycol, 2, and 3-butylene glycol etc. is mentioned, for example. To water, these alcoholic solvent mixes 30 mass % extent as an upper limit, and is used.

[0053] b. Heat treatment (contraction) process [0054] Subsequently, it heat-treats and the paint film which consists of a covering formation agent is shrunk. Thereby, spacing of the photoresist pattern which touches this paint film is narrowed. From specifying the path and width of face of spacing between this photoresist pattern, i.e., the pattern finally obtained, the path of a hole pattern and the width of face of a trench pattern can be made to be able to narrow-ize by this, and a pattern can be micrified.

[0055] Although it is not especially limited if it is the temperature which can cause contraction of the paint film which consists of a covering formation agent and whenever [ stoving temperature ] is sufficient temperature to perform detailed-ization of a pattern, it is desirable to heat at temperature lower than the softening temperature of a photoresist pattern. If it carries out at such temperature, the good detailed pattern of a profile can especially be formed, and the dependency over the duty ratio (Duty) ratio within a wafer side, i.e., pattern spacing within a wafer side, can be made small.

[0056] In addition, "softening temperature of a photoresist pattern" means the temperature which the photoresist pattern formed on the substrate begins to fluidize spontaneously by heat-treatment of a substrate (flow).

[0057] When the softening temperature of the various photoresist constituents used in a phot current lithography techniques and the point of heat-treatment of multiple times are taken into consideration, it is desirable to perform the above-mentioned heat-treatment at the temperature of about 80–160 degrees C. 1 time of the heating processing time is a 30 – 90-second about room preferably.

[0058] Moreover, as thickness of the paint film which consists of a covering formation agent, the height of wrap extent is desirable in comparable as the height of a photoresist pattern, or it. In manufacture of a semiconductor device, the effectiveness that the detailed pattern of a good profile can usually be formed even when the photoresist pattern of the thick film of about 1.0 micrometers or more of thickness is used like manufactures, such as the magnetic head and a micro lens, in order to expand photoresist pattern width of face gradually and to form a detailed pattern by repeating a. process – c. process two or more times so that it may mention later in this invention although it is about 0.1–0.5 micrometers is done so.

[0059] c. Covering formation agent removal process [0060] Then, the paint film which consists of a covering formation agent which remains on a pattern is removed a drainage system solvent and by washing for 10 – 60 seconds with pure water preferably. Washing removal bywater can remove the covering formation agent concerning this invention from a substrate and a photoresist pattern completely easily.

[0061] In this invention, the description is [ multiple times and ] that it performs repeatedly about above-mentioned a. – c. process. Thus, by being able to make photoresist pattern width of face broad gradually, and using further what contained the water-soluble polymer as a covering formation agent by repeating a. – c. process two or more times The detailed pattern of a good profile can be formed also in the rinsing removal activity of multiple times, without producing pattern collapse and deformation, even when the substrate which has the photoresist pattern of a thick film is used since a covering formation agent is completely removable each time.

[0062] Thus, the substrate which makes on a substrate photoresist pattern spacing which became broad and which has the micrified pattern is obtained.

[0063] The detailed pattern obtained by this invention has a good profile, and is equipped with the physical properties with which it may fully be satisfied of necessary demand characteristics while it has pattern size more detailed than the resolution limit obtained by the old approach.

[0064] As a technical field to which this invention is applied, it is not restricted to the semi-conductor field, but it is widely possible a liquid crystal display component, magnetic-head manufacture, and to use for micro-lens manufacture etc. further.

[0065]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, loadings are mass % unless it mentions specially.

[0066] (Example 1) On the substrate, rotation spreading of the "EP-TF004EL" (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive type photoresist was carried out, BEKU processing during 300 seconds was carried out at 150 degrees C, and the photoresist layer of 2.0 micrometers of thickness was formed.

[0067] To this photoresist layer, drawing processing was carried out using (electron ray EB) drawing equipment ("HL-800D"; Hitachi, Ltd. make), heat-treatment was performed for 300 seconds at 140 degrees C, the development was carried out using the 2.38 mass %TMAH (tetramethylammonium hydroxide) water solution, and the photoresist pattern was formed. By formation of this photoresist pattern, the trench pattern with a pattern

width of face of 258.9nm (that is, spacing which a photoresist pattern makes 258.9nm) was formed.

[0068] Next, on this trench pattern, copolymer (acrylic acid: vinyl-pyrrolidone =2:1 (weight ratio)) 10.0g of an acrylic acid and vinyl pyrrolidone was dissolved in 90g of water, the covering formation agent which made the whole solid content concentration 10.0 mass % was applied, and heat-treatment was performed for 90 seconds at 120 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. The pattern width of face of the trench pattern at that time was 237.5nm.

[0069] Subsequently, said covering formation agent was applied on this trench pattern, and desiccation processing was performed for 90 seconds at 120 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. The pattern width of face of the trench pattern at that time was 229.6nm.

[0070] Subsequently, said covering formation agent was applied on this trench pattern, and desiccation processing was performed for 90 seconds at 120 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. At this time, the pattern width of face of a trench pattern was 215.1nm.

[0071] (Example 2) On the substrate, rotation spreading of the "DP-TF010PM" (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive type photoresist was carried out, BEKU processing during 150 seconds was carried out at 130 degrees C, and the photoresist layer of 3.0 micrometers of thickness was formed.

[0072] To this photoresist layer, exposure processing was carried out using the KrF excimer laser aligner ("canon FPA-3000 EX3"; product made from Canon), heat-treatment was performed for 150 seconds at 120 degrees C, the development was carried out using the 2.38 mass %TMAH (tetramethylammonium hydroxide) water solution, and the photoresist pattern was formed. By formation of this photoresist pattern, the trench pattern with a pattern width of face of 204.1nm (that is, spacing which a photoresist pattern makes 204.1nm) was formed.

[0073] Next, on this trench pattern, copolymer (acrylic acid: vinyl-pyrrolidone =2:1 (weight ratio)) 9.1g of an acrylic acid and vinyl pyrrolidone and triethanolamine 0.9g were dissolved in 90g of water, the covering formation agent which made the whole solid content concentration 10.0 mass % was applied, and heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. The pattern width of face of the trench pattern at that time was 185.9nm.

[0074] Subsequently, said covering formation agent was applied on this trench pattern, and desiccation processing was performed for 90 seconds at 110 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. The pattern width of face of the trench pattern at that time was 175.9nm.

[0075] Subsequently, said covering formation agent was applied on this trench pattern, and desiccation processing was performed for 90 seconds at 110 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C. At this time, the pattern width of face of a trench pattern was 158.9nm.

[0076] (Example 1 of a comparison) On the substrate, rotation spreading of the "DP-TF010PM" (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is a positive type photoresist was carried out, BEKU processing during 150 seconds was carried out at 130 degrees C, and the photoresist layer of 3.0 micrometers of thickness was formed.

[0077] To this photoresist layer, exposure processing was carried out using the KrF excimer laser aligner ("canon FPA-3000 EX3"; product made from Canon), heat-treatment was performed for 150 seconds at 120 degrees C, the development was carried out using the 2.38 mass %TMAH (tetramethylammonium hydroxide) water solution, and the photoresist pattern was formed. By formation of this photoresist pattern, the trench pattern with a pattern width of face of 202.7nm (that is, spacing which a photoresist pattern makes 202.7nm) was formed.

[0078] Next, the same covering formation agent as what was used in the example 1 on this trench pattern was applied, and heat-treatment was performed for 90 seconds at 140 degrees C. Then, the covering formation agent was removed using pure water at 23 degrees C.

[0079] Consequently, it was what distortion occurs in the photoresist pattern upper part, and the trench pattern of a good profile is not obtained, but causes trouble to a back process, and is not suitable for practical use.

[0080]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, a covering formation agent is prepared on the substrate which has a photoresist pattern according to this invention, this is heat-treated, photoresist pattern spacing is narrowed, and in the technique using the formation approach of a detailed pattern of subsequently removing the above-mentioned paint film, while excelling in the controllability of a pattern dimension, the detailed pattern which was excellent in the removal nature of a covering formation agent, and was equipped with the demand characteristics in a good profile and a good semiconductor device can obtain.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-142381

(P2003-142381A)

(43)公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 21/027  
G 0 3 F 7/40

識別記号  
5 1 1

F I  
G 0 3 F 7/40  
H 0 1 L 21/30

テマコート<sup>®</sup>(参考)  
5 1 1 2 H 0 9 6  
5 7 0 5 F 0 4 6

審査請求 有 請求項の数 9 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-339310(P2001-339310)

(22)出願日 平成13年11月5日(2001.11.5)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 新堀 博

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 菅田 祥樹

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74)代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微細パターンの形成方法

(57)【要約】

【課題】 ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行うパターンの微細化において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロファイルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備え、さらには膜厚1.0 μm程度以上の厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合においても、良好なプロファイルの微細パターンを得ることができ、微細パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする微細パターンの形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする、微細パターンの形成方法。

【請求項2】 被覆形成剤が水溶性ポリマーを含有する、請求項1記載の微細パターンの形成方法。

【請求項3】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、アクリル系重合体、尿素系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、およびナイロン系重合体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項2記載の微細パターンの形成方法。

【請求項4】 水溶性ポリマーがアルキレングリコール系重合体、セルロース系誘導体、ビニル系重合体、およびアクリル系重合体から選ばれる少なくとも1種である、請求項3記載の微細パターンの形成方法。

【請求項5】 被覆形成剤が濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1～4のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項6】 被覆形成剤にさらに、水溶性アミンを含有する、請求項2～5のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

【請求項7】 水溶性アミンが、25℃におけるpKaが7.5～13のアミンである、請求項6記載の微細パターンの形成方法。

【請求項8】 水溶性アミンを、被覆形成剤（固形分）中に0.1～30質量%含有する、請求項6または7記載の微細パターンの形成方法。

【請求項9】 熱処理を、基板上のホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行う、請求項1～8のいずれか1項に記載の微細パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はホトリソグラフィ技術分野における微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得る微細パターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジストを用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタク

ト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィー技術が用いられている。

【0003】 近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅0.20μm以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

【0004】 このようなホトレジスト材料の面からの超微細化対応策に加え、パターン形成方法の面からも、ホトレジスト材料のもつ解像度の限界を超える技術の研究・開発が行われている。

【0005】 例えば、特開平5-166717号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平5-241348号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

【0006】 しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/°C程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができないという問題がある。

【0007】 一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行い、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報では、レジストパターンを形成した後、その軟化温度の前後に加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

【0008】 これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数nm/°C程度であり、この点での問題点は少ないも

の、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいという問題がある。

【0009】上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平7-45510号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの流動しすぎを防止するためのトップとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分なため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロファイルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえない。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を被覆してパターン形成を行う微細パターンの形成方法において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロファイルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができるとともに、微細パターンの形成方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする、微細パターンの形成方法を提供する。

【0012】上記において、被覆形成剤として水溶性ポリマーを含有するものを用いるのが好ましい。

【0013】また上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で行うのが好ましい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0015】本発明に係る微細パターン形成方法は、ホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を被覆する工程、熱処理により該被覆形成剤を収縮させ、その収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめる工程、および上記被覆形成剤を除去する工程を、複数回に亘って行うことを特徴とする。

【0016】ホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものではなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学增幅型等の

ホトレジスト用組成物を、スピナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。

【0017】なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト用組成物としては、特に限定されるものではなく、i、g線用ホトレジスト組成物、KrF、ArF、F<sub>2</sub>等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはEB(電子線)用ホトレジスト組成物等、広く一般的に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。

#### 【0018】a. 被覆形成剤塗布工程

【0019】次いで、このようなホトレジストパターンを有する基板上に、被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、80~100℃の温度で30~90秒間、基板にプリベークを施してもよい。

【0020】被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を、基板上に塗布する。

【0021】本発明に用いられる被覆形成剤は、基板上に設けられたホトレジストパターンの間に画定された、ホールパターン、トレンチパターンなどに代表されるパターンを被覆するためのものであって、その熱収縮作用によって、上記ホトレジスト間に画定されたパターンの広さ、幅を狭小ならしめて、微小なパターンを形成するのに用いられるものである。

【0022】このような被覆形成剤として、水溶性ポリマーを含有するものが好ましく用いられる。

【0023】上記水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、アクリル系重合体、ビニル系重合体、セルロース系誘導体、アルキレングリコール系重合体、尿素系重合体、メラミン系重合体、エポキシ系重合体、アミド系重合体などが好ましく用いられる。

【0024】アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等の单量体

を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。  
【0025】ビニル系重合体としては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等の単量体を構成成分とする重合体または共重合体が挙げられる。

【0026】セルロース系誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロール、セルロールアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

【0027】アルキレングリコール系重合体としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の付加重合体または付加共重合体などが挙げられる。

【0028】尿素系重合体としては、例えば、メチロール化尿素、ジメチロール化尿素、エチレン尿素等を構成成分とするものが挙げられる。

【0029】メラミン系重合体としては、例えば、メトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化イソブキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン等を構成成分とするものが挙げられる。

【0030】さらに、エポキシ系重合体、ナイロン系重合体などの中で水溶性のものも用いることができる。

【0031】中でも、アルキレングリコール系重合体、セルロース系重合体、ビニル系重合体、アクリル系重合体の中から選ばれる少なくとも1種を含む構成とするのが好ましく、特には、pH調整が容易であるという点からアクリル系重合体が最も好ましい。さらには、アクリル系重合体以外の水溶性ポリマーとの共重合体とすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。水溶性ポリマーは1種または2種以上を用いることができる。

【0032】水溶性ポリマーは、共重合体として用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系重合体の配合比を、それ以外の他の構成重合体よりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系重合体を上記のように過多に配合する以外に、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

【0033】被覆形成剤にはさらに、水溶性アミンを配合してもよい。水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa(酸解離定数)が7.5~13のアミン類が、不純物発生防止、pH調整等の点から好ましく用

いられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N,N-ジジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリプチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチル-ピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上(760mmHg)のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタノールアミン等が好ましく用いられる。

【0034】水溶性アミンは、被覆形成剤(固形分)に対して0.1~30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特には2~15質量%程度である。0.1質量%未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

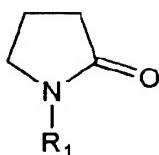
【0035】被覆形成剤にはさらに、塗布均一性、面内均一性等の点から、所望により、界面活性剤を配合することができる。

【0036】界面活性剤としては、上記水溶性ポリマーに添加した際、溶解性が高く、懸濁を発生せず、ポリマー成分に対する相溶性がある、等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、特に被覆形成剤を塗布する際の気泡(マイクロフォーム)発生と関係があるとされる、ディフェクトの発生を効果的に防止することができる。

【0037】上記の点から、本発明に用いられる界面活性剤としては、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0038】N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式(I)

【0039】



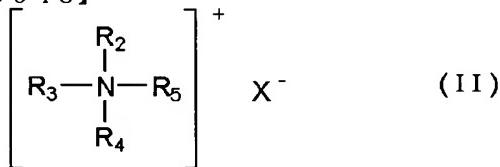
(I)

【0040】(式中、R<sub>1</sub>は炭素原子数6以上のアルキル基を示す)で表されるものが好ましい。

【0041】かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン(「SURFADONE LP100」; ISP社製)が好ましく用いられる。

【0042】第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式(II)

【0043】



(II)

10

20

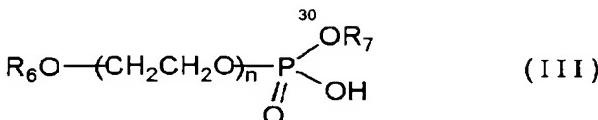
【0044】〔式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し(ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す);X<sup>-</sup>は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す〕で表されるものが好ましい。

【0045】かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

【0046】ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式(III)

【0047】

20



(III)

【0048】(式中、R<sub>6</sub>は炭素原子数1~10のアルキル基またはアルキルアリル基を示し;R<sub>7</sub>は水素原子または(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>R<sub>6</sub>(ここでR<sub>6</sub>は上記で定義したとおり)を示し;nは1~20の整数を示す)で示されるものが好ましい。

【0049】かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的には「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」(以上、いずれも第一工業製薬(株)製)等として市販されているものを好適に用いることができる。

【0050】界面活性剤を配合する場合、被覆形成剤(固形分)に対して0.1~10質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に0.2~2質量%程度である。上記範囲内で配合することにより、塗布性の悪化に起因する、面内均一性の低下に伴うパターンの収縮率のバラツキ、あるいはマイクロフォームと呼ばれる塗布時

に発生する気泡に因果関係が深いと考えられるディフェクトの発生といった問題を効果的に予防し得る。

【0051】本発明に用いられる被覆形成剤は、3~50質量%濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5~20質量%濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量%未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量%超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の点からも好ましくない。

【0052】なお、該被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、

50

1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

**【0053】b. 热処理(収縮)工程**

【0054】次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を収縮させる。これにより、該塗膜に接するホトレジストパターンの間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、これによりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化させることができ、パターンの微小化を行うことができる。

【0055】加熱温度は、被覆形成剤からなる塗膜の収縮を起こし得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンの軟化点よりも低い温度で加熱するのが好ましい。このような温度で行うと、プロファイルの良好な微細パターンを形成することができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ比(Duty)比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる。

【0056】なお、「ホトレジストパターンの軟化点」とは、基板上に形成したホトレジストパターンが、基板の加熱処理により自発的に流動化(フロー)し始める温度を意味する。

【0057】現在のホトリソグラフィー技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の軟化点、および複数回の加熱処理という点を考慮すると、上記加熱処理は80～160℃程度の温度で行うのが好ましい。1回の加熱処理時間は、好ましくは30～90秒間程度である。

【0058】また、被覆形成剤からなる塗膜の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましい。半導体素子の製造においては、通常、0.1～0.5μm程度であるが、本発明では後述するようにa. 工程～c. 工程を複数回繰り返すことにより、徐々にホトレジストパターン幅を広げて微細パターンを形成するため、磁気ヘッド、マイクロレンズ等の製造のように膜厚1.0μm以上の厚膜のホトレジストパターンを用いた場合でも、良好なプロファイルの微細パターンを形成することができるという効果を奏する。

**【0059】c. 被覆形成剤除去工程**

【0060】この後、パターン上に残留する被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。本発明に係る被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

**【0061】本発明では、上記a.～c. 工程を複数**

回、繰り返して行う点に特徴がある。このように、a.～c. 工程を複数回繰り返すことにより、ホトレジストパターン幅を徐々に幅広とすることができます、さらに、被覆形成剤として水溶性ポリマーを含有したものを用いることにより、複数回の水洗除去作業においても、その都度完全に被覆形成剤を除去することができることから、厚膜のホトレジストパターンを有する基板を用いた場合でも、パターン崩れや変形を生ずることなく、良好なプロファイルの微細パターンを形成することができる。

【0062】このようにして、基板上に、幅広となったホトレジストパターン間隔をなす、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

【0063】本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロファイルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

【0064】本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限らず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能である。

**【0065】**

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

【0066】(実施例1) 基板上にポジ型ホトレジストである「EP-TF004EL」(東京応化工業(株)製)を回転塗布し、150℃で300秒間ペーク処理し、膜厚2.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0067】該ホトレジスト層に対して、電子線(E)B)描画装置(「HL-800D」；(株)日立製作所製)を用いて描画処理し、140℃にて300秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅258.9nm(すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が258.9nm)のトレンチパターンを形成した。

【0068】次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー(アクリル酸：ビニルピロリドン=2:1(重量比))10.0gを水90gに溶解し、全体の固形分濃度を10.0質量%とした被覆形成剤を塗布し、120℃で90秒間加熱処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は237.5nmであった。

【0069】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で90秒間乾燥処理を行った。続いて23℃で純水を用いて被覆形成剤を除去し

た。そのときのトレンチパターンのパターン幅は229.6 nmであった。

【0070】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120°Cで90秒間乾燥処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅は215.1 nmであった。

【0071】(実施例2) 基板上にポジ型ホトレジストである「DP-TFO10PM」(東京応化工業(株)製)を回転塗布し、130°Cで150秒間ベーク処理し、膜厚3.0 μmのホトレジスト層を形成した。

【0072】該ホトレジスト層に対して、Krfエキシマレーザー露光装置(「キャノンFP-A-3000EX3」; キヤノン(株)製)を用いて露光処理し、120°Cにて150秒間加熱処理を施し、2.38質量%TM AH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅204.1 nm(すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が204.1 nm)のトレンチパターンを形成した。

【0073】次に、このトレンチパターン上に、アクリル酸とビニルピロリドンのコポリマー(アクリル酸:ビニルピロリドン=2:1(重量比))9.1 g、トリエタノールアミン0.9 gを水90 gに溶解し、全体の固形分濃度を10.0質量%とした被覆形成剤を塗布し、110°Cで90秒間加熱処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は185.9 nmであった。

【0074】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、110°Cで90秒間乾燥処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。そのときのトレンチパターンのパターン幅は175.9 nmであった。

【0075】次いで、該トレンチパターン上に前記被覆

形成剤を塗布し、110°Cで90秒間乾燥処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。このときトレンチパターンのパターン幅は158.9 nmであった。

【0076】(比較例1) 基板上にポジ型ホトレジストである「DP-TFO10PM」(東京応化工業(株)製)を回転塗布し、130°Cで150秒間ベーク処理し、膜厚3.0 μmのホトレジスト層を形成した。

【0077】該ホトレジスト層に対して、Krfエキシマレーザー露光装置(「キャノンFP-A-3000EX3」; キヤノン(株)製)を用いて露光処理し、120°Cにて150秒間加熱処理を施し、2.38質量%TM AH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液を用いて現像処理してホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンの形成により、パターン幅202.7 nm(すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔が202.7 nm)のトレンチパターンを形成した。

【0078】次に、このトレンチパターン上に、実施例1で用いたものと同様の被覆形成剤を塗布し、140°Cで90秒間加熱処理を行った。続いて23°Cで純水を用いて被覆形成剤を除去した。

【0079】その結果、ホトレジストパターン上部に歪みが発生し、良好なプロフィルのトレンチパターンが得られず、後工程に支障をきたし、実用に適さないものであった。

【0080】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、ホトレジストパターンを有する基板上に被覆形成剤を設け、これを熱処理してホトレジストパターン間隔を狭め、次いで上記塗膜を除去する微細パターンの形成方法を利用した技術において、パターン寸法の制御性に優れるとともに、被覆形成剤の除去性に優れ、かつ、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 金子 文武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 立川 俊和

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 BA11 BA20 EA02

EA03 EA04 EA05 EA06 FA01

GA08 HA05 JA04

5F046 LA18